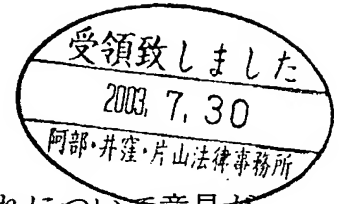


拒絶理由通知書

| | |
|----------|-----------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-091548 |
| 起案日 | 平成15年 7月16日 |
| 特許庁審査官 | 辰己 雅夫 2941 4J00 |
| 特許出願人代理人 | 小林 浩 (外 5名) 様 |
| 適用条文 | 第29条第1項、第36条 |



この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第2号に規定する要件を満たしていない。

記

A. //

- ・請求項1～6、8～12
- ・備考

本願請求項1には、「内部よりも周囲部分の原子密度が高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体」と、機能・特性により特定される分子構造体が記載されている。

ここで、当該規定により、当業者であれば「分子構造体」の具体的化学構造を想定できるとは到底認められない。また、分子構造体は、化学構造式により具体的に規定できることから、当該機能・特性によらなければ本願発明を的確に表現できないとも認められない。

よって、請求項1～6、8～12に係る発明は明確でない。

本来であれば「化学構造式」

B. //

- ・請求項1～12
- ・備考

本願請求項1には、「内部よりも周囲部分の・・・」と記載されているが、「内部」と「周囲部分」との境界が不明確である。

C.

- ・請求項2
- ・備考

請求項2には、「骨格構造を持つ骨格部分と、・・・末端部分とで構成され」と記載されているが、「骨格部分」と「末端部分」との境界が不明確である。

D.

・請求項7

・備考

本願請求項7には、「Rは、連結基を表す」と記載されているが、Rの構造が不明確である。（発明の詳細な説明にも、単に例示されるのみであり、規定はされていない。） その通り

2. この出願は、発明の詳細な説明の記載が下記の点で、特許法第36条第4項に規定する要件を満たしていない。

記

・請求項1～6、8～12

・備考

本願発明の詳細な説明には、本願請求項7に係る発明を実施し得る程度には記載されているが、【化1】、【化2】以外の分子構造体については、どのように合成し得るか記載も示唆もされていない。また、本願発明において【化1】、【化2】以外の分子構造体を用いた場合の効果を類推し得る程度の実施例も記載されていない。そして、一般的に化学物質など効果の予測が困難な分野において、当業者が容易にその実施をすることができるためには、一つ以上の代表的な実施例が必要である。

よって、この出願の発明の詳細な説明は、当業者が「請求項1～6、8～12に係る発明のうち【化1】、【化2】以外の分子構造体を用いる態様」を実施することができる程度に明確かつ十分に記載されていない。

3. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記の刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。

記

(引用文献等については引用文献等一覧参照)

・請求項11

・引用文献1

・備考

引用文献1には、複数のデンドリマーを結合させ、分子集合体を作成する旨、記載されている。

よって、本願請求項11に係る発明は、引用文献1に記載の発明である。

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、

現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

引用文献等一覽

1.特開2000-026597号公報

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

先行技術文献調査結果の記録

- | | | | |
|---------|--------------------------------|---------|-----------------------|
| ・調査した分野 | I P C 第 7 版 | C 0 8 G | 7 3 / 0 0 - 7 3 / 2 6 |
| | | C 0 8 L | 7 9 / 0 0 - 7 9 / 0 8 |
| | D B 名 | C A S | O N L I N E |
| ・先行技術文献 | 特開 2 0 0 0 - 0 6 3 5 1 3 号 公 報 | | |
| | 特開 2 0 0 3 - 0 9 5 9 9 9 号 公 報 | | |

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部 高分子 辰己雅夫

TEL. 03(3581)1101 内線 6873

FAX. 03 (3592) 6877

This Page Blank (uspto)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026597

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

(21)Application number : 11-166177

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1998

(72)Inventor : KAWASHIMA YOSHINORI
TANAKA HIROAKI
NAKAMURA MINORU
SUNAHARA TAKEAKI
KURIHASHI TORU

(30)Priority

Priority number : 09235743

Priority date : 01.09.1997

Priority country : JP

09242261

08.09.1997

09295967

28.10.1997

JP

JP

(54) VINYL GROUP-CONTAINING DENDRIMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-viscosity curable dendrimer capable of reducing the compounding ratio of a low-molecular weight compound causing problems in safety and physical properties, contributing to an improvement in working environments and further manifesting good adhesion to a plastic material which has hitherto been difficult in a radiation curing system by using a polyfunctional vinyl group-containing dendrimer having a low viscosity in spite of a high molecular weight as a solventless type curable resin.

SOLUTION: This vinyl group-containing dendrimer is obtained by reacting (a) a polyfunctional compound having at least 4 terminal functional groups and ≥ 5 active hydrogens derived from the terminal functional groups in one molecule with (c) a vinyl group-containing compound having a functional group reactive with the active hydrogens so as to introduce the vinyl group into at least one of the active hydrogens derived from the active hydrogen-containing terminal functional groups possessed by the polyfunctional compound (a) and further introduce the vinyl groups into $\leq 95\%$ of the total active hydrogens. The dendrimer is composed of a core site, branched sites, branch sites and terminal sites and has the vinyl groups and active hydrogen-containing functional groups other than the vinyl groups as the terminal sites.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

This Page Blank (uspto)

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26597

(P2000-26597A)

(43) 公開日 平成12年 1 月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

フォーマット (参考)

C 0 8 G 73/00

C 0 8 G 73/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平11-166177
(62) 分割の表示 特願平10-218759の分割
(22) 出願日 平成10年 8 月 3 日 (1998.8.3)

(31) 優先権主張番号 特願平9-235743
(32) 優先日 平成 9 年 9 月 1 日 (1997.9.1)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平9-242261
(32) 優先日 平成 9 年 9 月 8 日 (1997.9.8)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平9-295967
(32) 優先日 平成 9 年10月28日 (1997.10.28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118
東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号
(72) 発明者 川島 美紀
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内
(72) 発明者 田中 洋明
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内
(72) 発明者 中村 稔
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル基含有デンドリマー

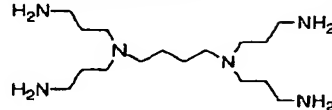
(57) 【要約】

【課題】 溶剤を含まない無溶剤型の硬化性組成物に配合することにより、安全性や物性的に問題のある低分子量化合物の配合率を低減せしめ、作業環境の改善に寄与し、なおかつこれまでラジエーション硬化系では困難であったプラスチック素材に良好な密着性を示す、低粘度で硬化性のデンドリマーの提供。

【解決手段】 1 分子中に少なくとも 4 個の末端官能基を有し、且つ 5 個以上の末端官能基由来の活性水素を有する多官能化合物 (a) と、活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物 (c) とを、多官能化合物 (a) が有する活性水素含有末端官能基由来の活性水素の少なくとも 1 個にビニル基を導入し、且つ全活性水素の 95% 以下にビニル基を導入するように反応させてなり、コア部位、分岐部位、枝部位、および末端部位から構成され、末端部位としてビニル基およびビニル基以外の活性水素含有官能基を有するビニル基含有デンドリマー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】1 分子中に少なくとも 4 個の末端官能基を有し、且つ 5 個以上の末端官能基由来の活性水素を有する多官能化合物 (a) と、活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物 (c) とを、多官能化合物 (a) が有する活性水素含有末端官能基由来の活性水素の少なくとも 1 個にビニル基を導入し、且つ全活性水素の 95% 以下にビニル基を導入するように反応させてなり、コア部位、分岐部位、枝部位、および末端部位から



4-Cascade:1,4-Diaminobutane[4]:propylamine

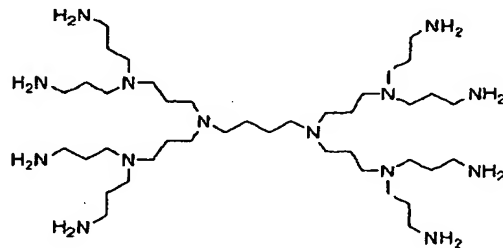
構成され、該末端部位としてビニル基およびビニル基以外の活性水素含有官能基を有するビニル基含有デンドリマー。

【請求項 2】多官能化合物 (a) がデンドリマーである請求項 1 記載のビニル基含有デンドリマー。

【請求項 3】多官能化合物 (a) が下記式 (i) または (ii) で示されるポリアミノ系デンドリマーである請求項 2 記載のビニル基含有デンドリマー。

【化 1】

(i)



(ii)

8-Cascade:1,4-Diaminobutane[4]:(1-3,3-dibutylidene)propylamine

【請求項 4】ポリアミノ系デンドリマーに活性水素含有 (メタ) アクリレート系化合物 (b) をマイケル付加させてなる多官能化合物 (a) と、イソシアネート基含有ビニル化合物、エポキシ基含有ビニル化合物、またはアクリロイル基とメタクリロイル基とを有するビニル化合物 (c-1) とを反応してなる請求項 1 ないし 3 5 いずれか記載のビニル基含有デンドリマー。

【請求項 5】ビニル基を導入した枝部位の鎖長が原子数 9~70 個である請求項 1 ないし 4 いずれか記載のビニル基含有デンドリマー。

【請求項 6】数平均分子量が 200~100000 で、粘度 10000 cps (30℃) 以下の液状である請求項 1 ないし 5 いずれか記載のビニル基含有デンドリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、インキ等の被膜形成材料用または封止剤、成形剤、接着剤、粘着剤用の樹脂として使用することができ、また、熱・放射線

硬化型樹脂組成物の硬化剤あるいは反応性希釈剤として使用することができるビニル基含有デンドリマーに関する。更に、本発明は、熱、または放射線硬化型の樹脂として印刷インキ、塗料のビヒクル、または接着剤等として利用することができるビニル基含有デンドリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塗料、接着剤、粘着剤、インキ、充填剤、成形材料には有機溶剤を含有する樹脂溶液が使われてきた。これらの樹脂溶液は、塗装、充填工程および硬化乾燥工程で大量の有機溶剤を飛散する。地球環境また作業環境への関心の高まりとともに、このような樹脂溶液の使用に対する制限が加えられるようになってきている。その一つの方法として、水溶性樹脂、粉体、ホットメルト等樹脂素材の開発が進められてきたが、水系の樹脂組成物は分散媒である水を蒸発させるために多大な熱量を必要とし、更に塗装性を向上する意味から若干の有機溶剤を含むことが多く廃液処理の点からも問題が残っている。また、粉体またはホットメルトの塗装、充

填の場合には、従来の塗装、充填設備と方法が大いに異なるために、新規の設備を導入する必要が生まれる。上記の問題を解決するために、樹脂溶液のハイソリッド化、水溶化樹脂の改良等を行われており、こうした努力により、今後樹脂溶液の使用量は低下の傾向がさらに顕著となると考えられる。しかし、根本的な解決策として、公害、安全衛生、引火、爆発等の問題がなく、広範囲に適用でき、且つ塗工、充填の容易な無溶剤型液状樹脂組成物の開発が強く要望されている。

【0003】無溶剤型液状樹脂組成物の代表的なものとしては、放射線硬化性樹脂組成物を挙げることができる。従来の放射線硬化型樹脂組成物は、各種のアクリレート系モノマー等の低粘度単量体、及びウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、またはエステルアクリレート等の反応性オリゴマー、更に必要に応じてその他の樹脂成分等から構成されている。低粘度単量体は主に反応性希釈剤として組成物の粘度を制御する目的で使用されているが、これを多く含有すると硬化時の体積収縮が大きく、硬化塗膜が脆弱であり、また塗膜中の残留モノマーによる臭気等が問題とされていた。そのため、反応性希釈剤の使用量軽減や分子量増加等の改良が望まれていた。

【0004】また、硬化物の機械的性能を向上させるには多官能の反応性希釈剤、反応性オリゴマー、更には高分子量樹脂素材等の配合が好ましいが、これらの素材は高粘度または固体のものであるため、硬化前組成物の流動特性を考慮すると、多量の反応性希釈剤の配合が必要となりその配合量には限界があった。従って、従来の無溶剤型液状樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、硬度、強靱性、機械特性、耐薬品性等の硬化物特性に乏しく、実用的には溶剤系、水系の樹脂組成物には遙かに及ばない性質であった。塗膜性能を向上させる目的で、多量の高分子量反応性オリゴマーや樹脂素材を配合した放射線硬化型樹脂組成物も開発されているが、塗工可能な粘度まで下げるために低分子量の反応性希釈剤や有機溶剤等を使用しており環境上の改良がなされたとは言えない現状がある。

【0005】また、近年、櫛型、星形のデンドリマーなど高次に分岐された構造を有するポリマーの研究が進むに従い、末端にメタクリロイル基を有するデンドリマーが検討されている (Ref. Shi W. et. al., J Appl Polym Sci, 59, 12, 1945 (1996)., Moszner N. et. al., Macromol chem phys, 197, 2, 621 (1996). 特開平8-231864)。しかしながら、公知の化合物では、ラジエーション硬化系素材としては十分な硬化性や基材に対する十分な接着性が得られなかった。また、粘度も同一分子量のリニャー化合物と比較すると確かに低粘性であるといえるが、多量に配合して低粘性の樹脂組成物得るという目的は十分達成されているとはいえない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、十分な塗膜性能を有し、且つ塗工可能な低粘性を備えた無溶剤型樹脂組成物を得ることを目的とし、無溶剤型樹脂組成物に配合することにより安全性や性能面に問題のある低分子量化合物の配合率を低減せしめることを可能にした、高分子量でありながら低粘度である多官能性のビニル基含有デンドリマーを提供するものである。また、本発明は、従来より用いられているロールコーター、ナイフコーターなどの塗工方法、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、スクリーン印刷などの印刷方式で造膜でき、加熱、紫外線、赤外線、電子線、 γ 線照射等の従来からあるトリガーにより硬化することができ、特に電子線、 γ 線照射等の場合には触媒や開始剤を使用せずに硬化させることができるビニル基含有デンドリマーを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題を解決するために様々な樹脂系の構造と粘度との相関性等について鋭意研究を行なった結果、一般的な線状ポリマーより櫛形ポリマー、更には多分岐ポリマーとポリマーの分子構造を変化させることにより、高分子量でありながら低粘度となること、又、ビニル基等の官能基を数多く導入できることを見いだした。また、ビニル基含有デンドリマーが末端に活性水素含有官能基を有することにより、各種基材、特にこれまでラジエーション硬化系では非常に困難とされていたプラスチック素材に対する良好な密着性を示すことを見いだした。更に、ビニル基含有デンドリマーは高分子量でありながら従来の造膜方法で造膜できる粘度範囲内にあり、なおかつ従来からある硬化方法、特に電子線を硬化トリガーとして使用することにより高速度で硬化させることができることを見いだした。

【0008】即ち本発明は、1分子中に少なくとも4個の末端官能基を有し、且つ5個以上の末端官能基由来の活性水素を有する多官能化合物(a)と、活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物(c)とを、多官能化合物(a)が有する活性水素含有末端官能基由来の活性水素の少なくとも1個にビニル基を導入し、且つ全活性水素の95%以下にビニル基を導入するように反応させてなり、コア部位、分岐部位、枝部位、および末端部位から構成され、該末端部位としてビニル基およびビニル基以外の活性水素含有官能基を有するビニル基含有デンドリマーに関する。

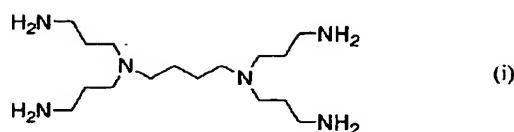
【0009】更に本発明は、多官能化合物(a)がデンドリマーである上記のビニル基含有デンドリマーに関する。更に本発明は、多官能化合物(a)が下記式(i)または(ii)で示されるポリアミノ系デンドリマーである上記のビニル基含有デンドリマーに関する。

【0010】

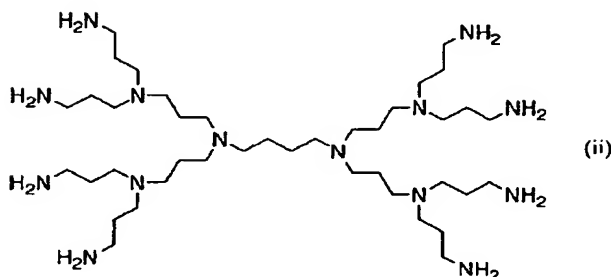
【化2】

5

6



4-Cascade: 1,4-Diaminobutane[4]:propylamine

8-Cascade: 1,4-Diaminobutane[4]:(1-azabutylidene)⁴propylamine

【0011】更に本発明は、ポリアミノ系デンドリマーに活性水素含有（メタ）アクリレート系化合物（b）をマイケル付加させてなる多官能化合物（a）と、イソシアネート基含有ビニル化合物、エポキシ基含有ビニル化合物、またはアクリロイル基とメタクリロイル基とを有するビニル化合物（c-1）とを反応してなる上記のビニル基含有デンドリマーに関する。更に本発明は、ビニル基を導入した枝部位の鎖長が原子数9～70個である上記のビニル基含有デンドリマーに関する。更に本発明は、数平均分子量が200～100000で、粘度100000cps（30℃）以下の液状である上記のビニル基含有デンドリマーに関する。

【0012】

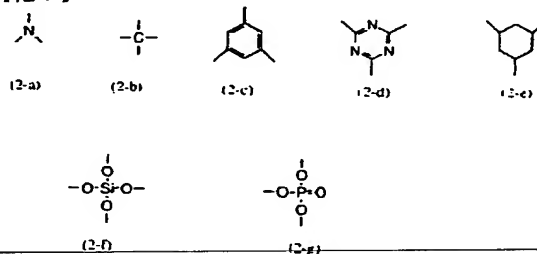
【発明の実施の形態】一般的にデンドリマーという用語は、高度に分岐した規則性の高い多分岐化合物に対して使用されてきた。しかしながら最近のデンドリマーの合成法に関する研究の進行に伴い、1ステップ法等によるデンドリチック化合物の開発等、合成法の簡素化を目的とした規則性の低い種々の多分岐化合物が新規デンドリマーとして開発され、その命名法に関しては未だ結論の出していない現状である。

【0013】そこで、本発明においてデンドリマーとは三次元的に分岐した多分岐化合物をいい、規則性の低いハイパーブランチ（hyper-branched）と規則性の高いデンドリマーを総称するものとする。かかるデンドリマーは、図1に示したように、コア部位、枝部位、分岐部位、及び末端部位から構成される。図1には更に本発明における最小単位のデンドリマーおよび標準的なデンドリマーのモデル図と各デンドリマーが含有するコア部位に結合した枝の数、枝部位の数、分岐部位、および末端部位の数を示す。

【0014】本発明において、コア部位および分岐部位は少なくとも3つの枝が結合した構造であり、例えば1原子で構成されるものとしては、下記式（2-a）、（2-b）を挙げられ、環状化合物で構成されるものとしては下記式（2-c）、（2-d）、（2-e）で示されるものが挙げられる。また、式（2-f）や式（2-g）で示されるような構造や金属原子もコア部位や分岐部位として例示できる。また、コア部位と分岐部位の区別は、デンドリマー合成時の出発原料の構造から定められるものとする。

【0015】

【化3】

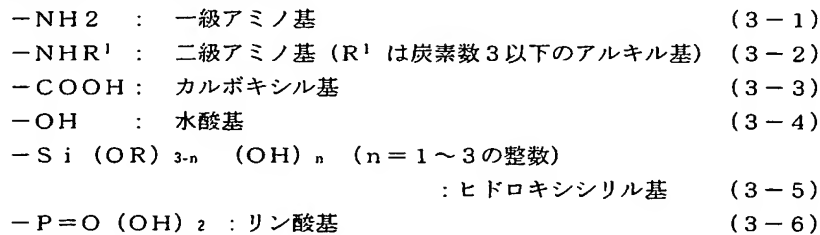


【0016】本発明において枝部位とは、1つのコア部位または分岐部位と、隣接する分岐部位または末端部位とを結合する構成部位の総称であり、構造は特に限定されないが、少なくとも4個の原子から構成されているものとする。またデンドリマー1分子中に存在する枝部位の数は少なくとも5個、好ましくは7～125個、更に好ましくは9～100個である。

【0017】また、本発明において、ビニル基含有デンドリマーが含有する末端部位は、式（8-1）～（8-7）で示したビニル基、および式（3-1）～（3-6）で示した活性水素含有末端官能基である。

【0018】また、一般に規則性の正しい dendritic 場合、その大きさは世代 (ジェネレーション) という概念用語で表される。本発明において、上記定義のコア化合物から出発した分岐構造体を第1世代 dendritic といい、第1世代の全末端部位から分岐した分岐構造を有する構造体を第2世代という。図2には、4本の枝が結合したコア部位と末端部位を有する第3世代 dendritic を示し、さらに図中に各世代を示した。これを本発明における世代の定義とする。

【0019】また、本発明において、多官能化合物 10



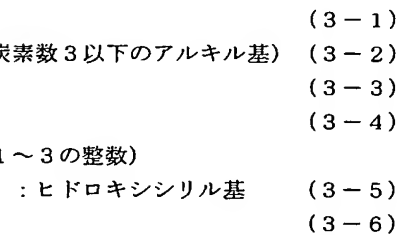
活性水素含有末端官能基の種類は特に限定されないが、結合部の構造により塗膜物性に影響を及ぼすことから基本的には目的とする物性に依りて選択される。一級アミノ基、ヒドロキシシリル基、リン酸基を用いるとより多くのビニル基を導入することができる。

【0020】また本発明において多官能化合物 (a) として、本発明で定義した dendritic 構造を使用すると低粘性と硬化性とのバランスが向上することから好ましい。本発明で使用できる dendritic 構造を有する多官能化合物 (a) としては例えば、末端部位としてアミノ基、水酸基、またはカルボキシル基を有する dendritic が挙げられる。

【0021】具体的に例示すると、末端にアミノ基を有するポリアミノ系 dendritic としては、上記式

(i)、(ii) で示した、ブチレンジアミンとアクリロニトリルを反応させ、末端のニトリル基をアミンに還元する反応を1ステップとし、この反応を繰り返すことにより得られるプロピレンジアミン系 dendritic (W0093/14147, US5530092, 特公平7-330631)、アンモニアやエチレンジアミンにメチルアクリレートにマイケル付加

(a) が有する活性水素含有末端官能基とは、ビニル基を導入するための反応部位であり、また未反応状態でも塗膜性能を向上させる役割を果たす。本発明において多官能化合物 (a) は1分子中に活性水素含有末端官能基を少なくとも4個、好ましくは4個~64個含有し、且つそれに由来する活性水素を5個以上好ましくは6~128個含有する。上記の活性水素含有末端官能基としては、例えば下記で示される活性水素を含有する有機残基を挙げることができる。

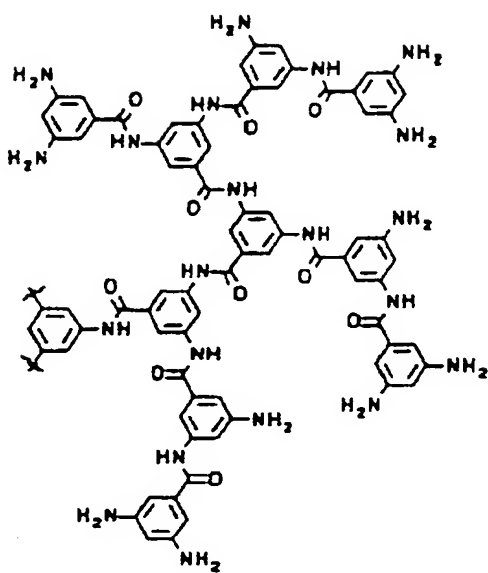


し、更にエステルアミド交換反応により末端に二級アミノ基を導入する反応を1ステップとし、必要に応じて繰り返し反応させることにより得られる下記構造式 (i v) で示したアミドアミン系 dendritic (W084/02705, 特公平6-70132) またはその中間生成物、また下記式 (i i i)、下記式 (v) で示される構造の化合物などを挙げることができる。また、末端にカルボキシル基を有する dendritic としては、下記式 (v i) ~ (x) を例示する事ができる。更に末端に水酸基を有する dendritic としては下記式 (x i) ~ (x v) を例示することができる。

【0022】この他ポリエステル系 dendritic (DEP44 437021, 特開平8-231864, W0093/17060)、ポリフェニレンアミド dendritic (S.C.E. Backson, et.al., Macromol. Symp. 77.1 (1994)) ポリフェニレンエステル dendritic (K.L. Wooley, et.al., Polymer Journal; 26, 187 (1994)) などを例示できる。また数種の dendritic を混合して用いてもよい。

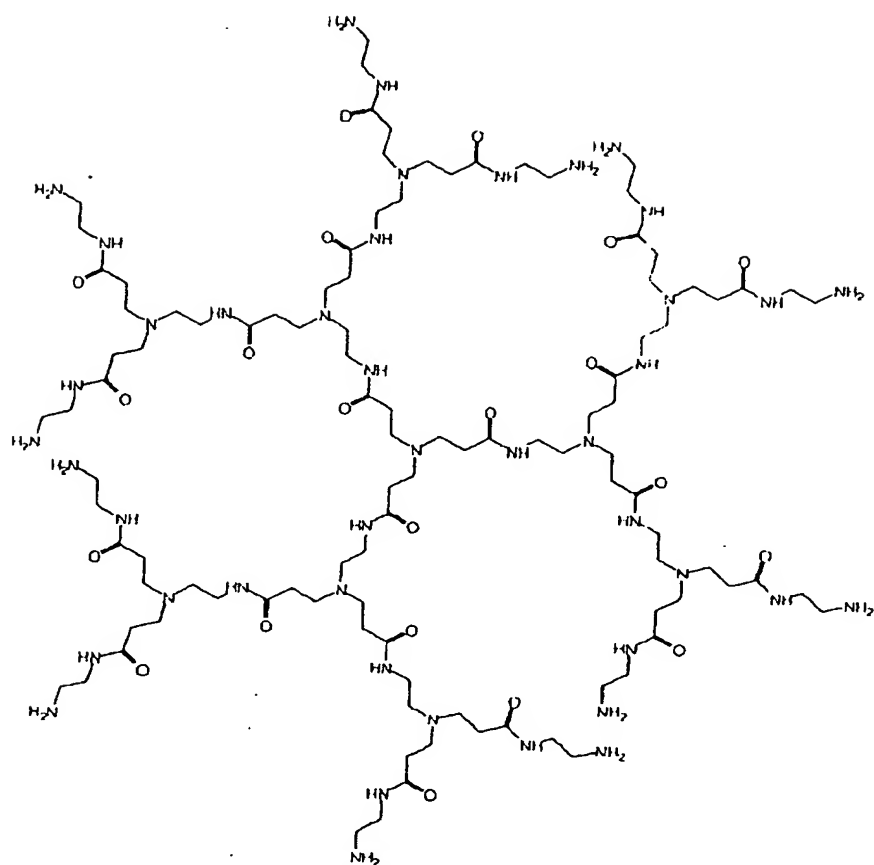
【0023】

【化4】



【0024】

【化5】



(iv)

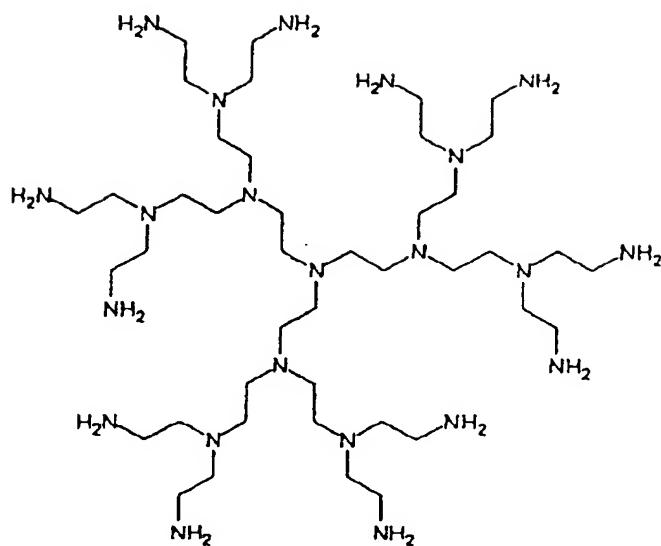
12-Cascade: ammonia[3]:
 (1,4-diaza-5-oxoheptylidene)²:3-aza-4-oxohexylamine

【0025】

【化6】

13

14

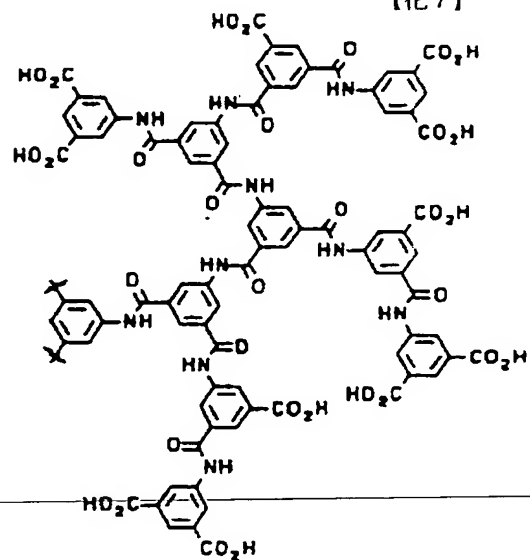


(v)

12-Cascade:ammonia[3]:(1-azapropylidene)²:ethylamine

【0026】

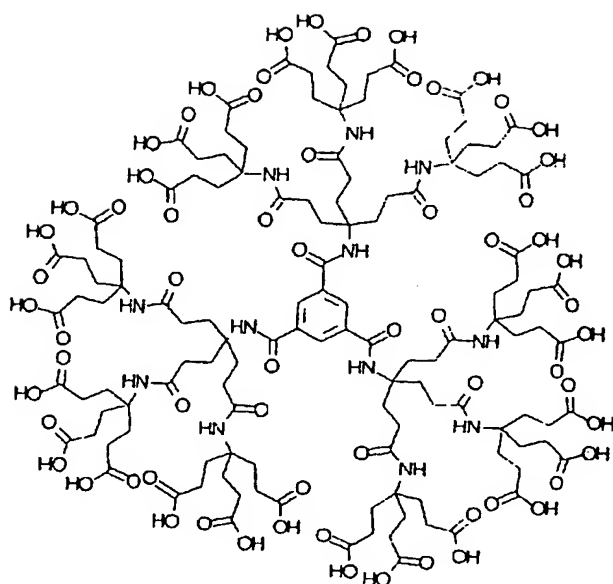
【化7】



(vi)

【0027】

【化8】

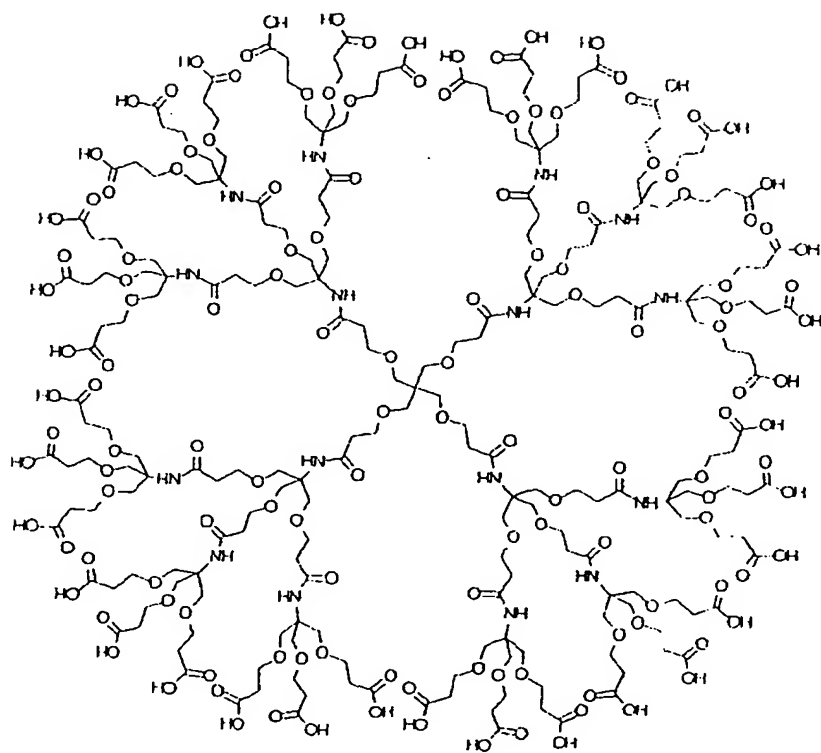


(vii)

27-Cascade:benzene[3-1,3,5]:(3-oxo-2-azapropylidene):
(3-oxo-2-azapentylidene):propanoic acid

【0028】

【化9】



(viii)

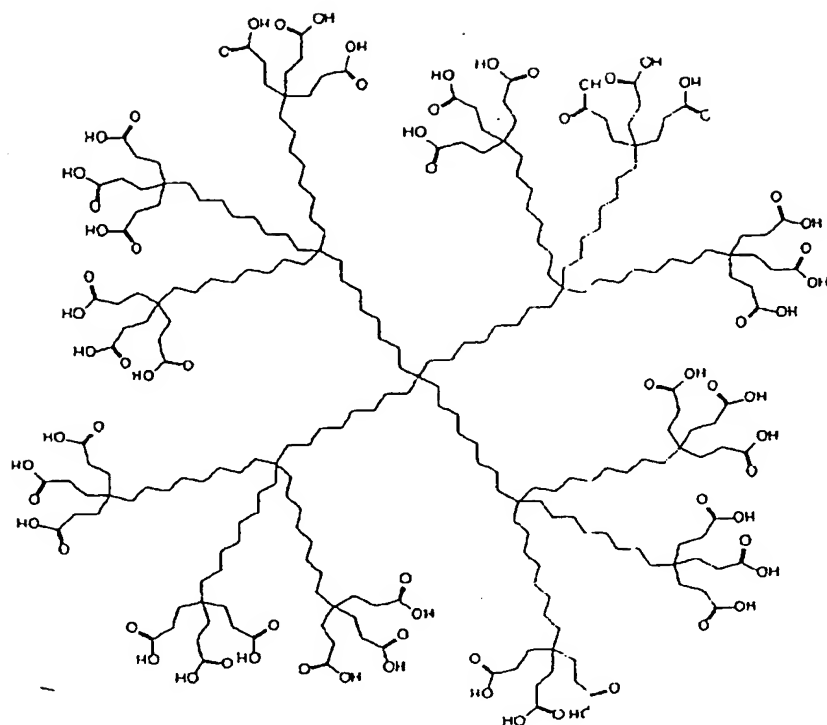
36-Cascade:methane[4]:
 (3-oxo-6-oxa-2-azaheptylidene)²:4-oxapentanoic acid

【0029】

30 【化10】

19

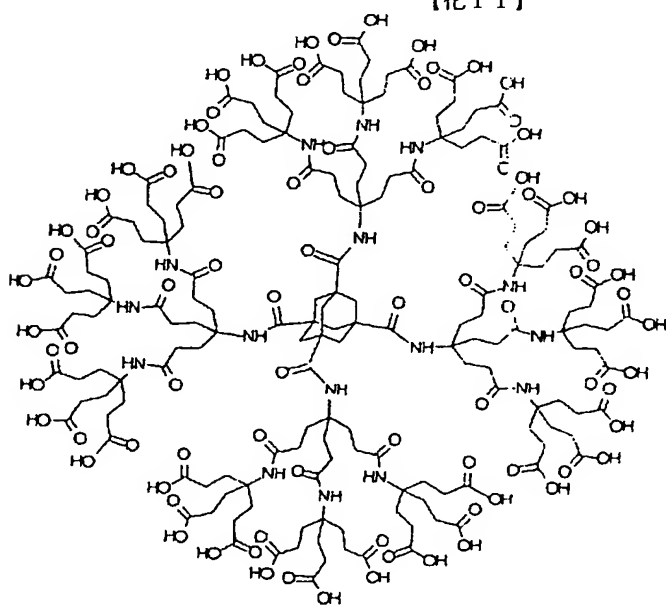
20



(ix)

【0030】

【化11】



(x)

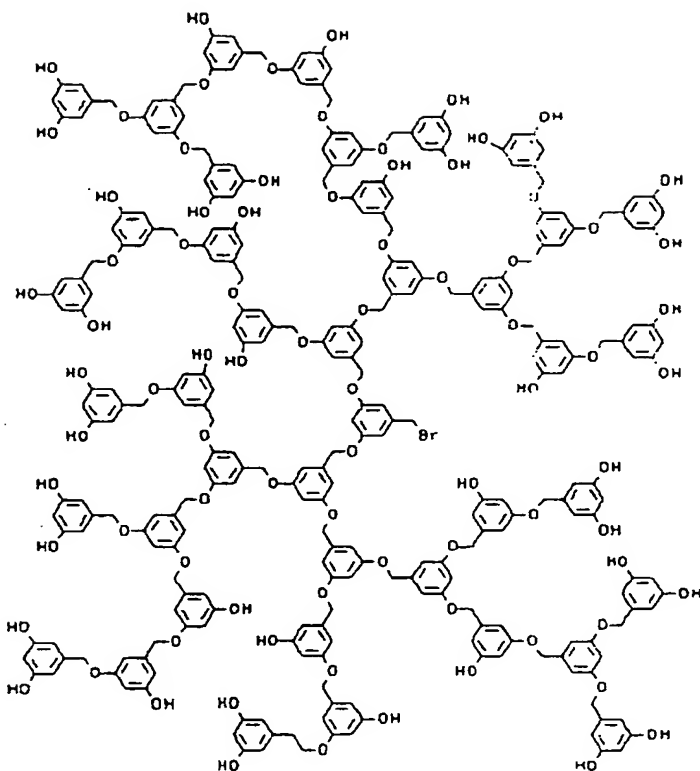
4,4',4'',4'''-[tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane-
1,3,5,7-tetrayltetrakis(carbonylimino)]
tetrakis[4-(2-carboxyethyl)-heptanedioic acid

【0031】

【化12】

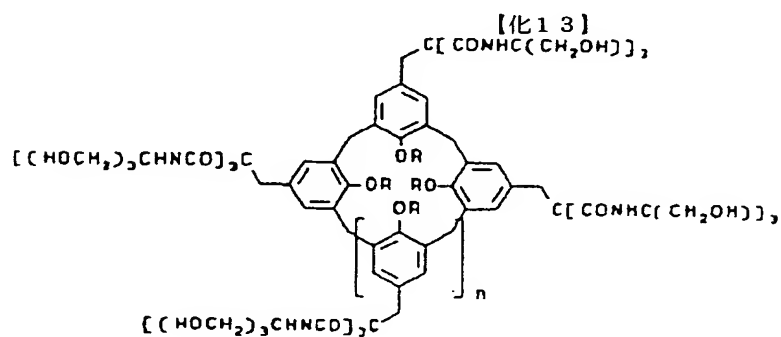
21

22



(xi)

【0032】



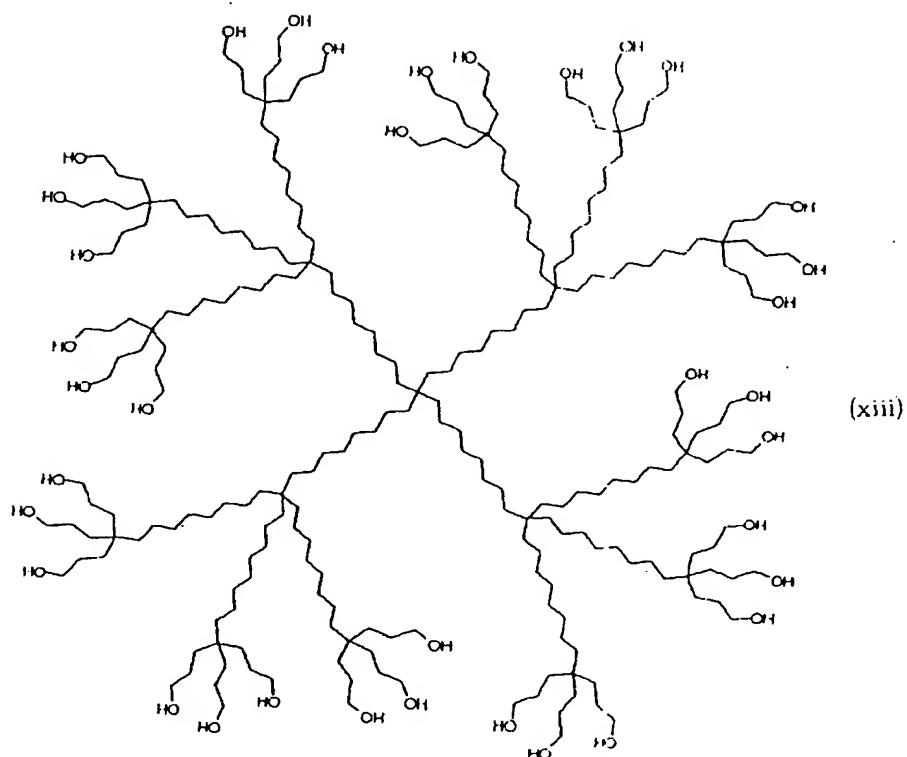
(xii)

(n = 1; R = Me)

(n = 5; R = Me)

【0033】

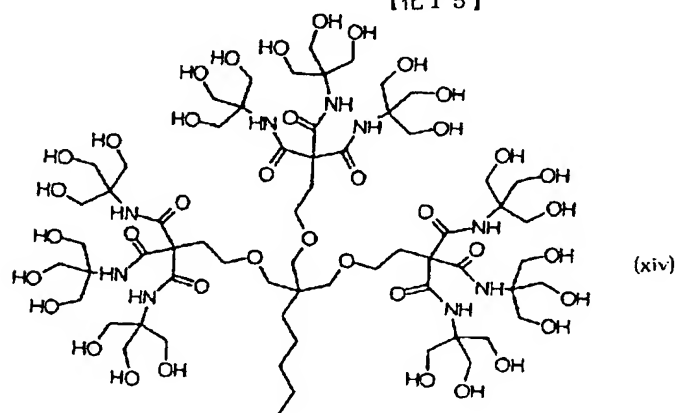
【化14】



36-Cascade:methane[4]:(nonylidyne)²:propanol

【0034】

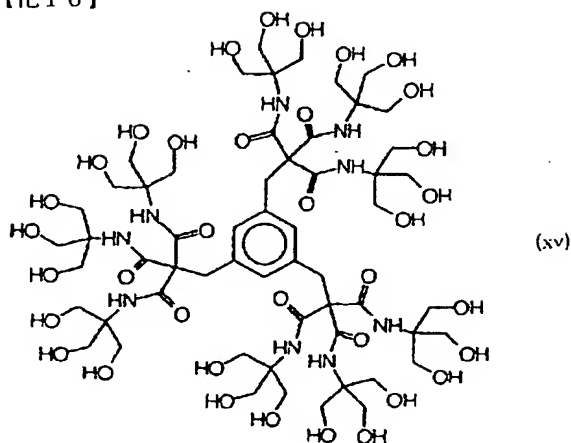
【化15】



1,19-dihydroxy-N,N',N'',N'''-tetrakis[2-hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]-10-[[4-[[[2-hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]amino]-3,3-bis[[[2-hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]amino]carbonyl]-4-oxobutoxy]methyl]-2,2,18,18-tetrakis(hydroxymethyl)-4,16-dioxo-10-pentyl-8,12-dioxo-3,17-diazanonadecane-5,5,15,15-tetracarboxamide

【0035】

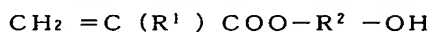
【化16】



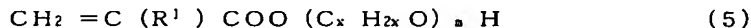
(xv)

N,N',N''-Tris[2-hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]-
 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha'''$ -hexakis[[[2-hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]amino]carbonyl]-
 1,3,5-benzenetripropanamide

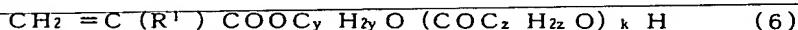
【0036】本発明において使用される規則性の高いデンドリマーの好ましい大きさは、特に限定しないが、好ましくは1～5世代、更に好ましくは1～3世代、特に1または2世代のデンドリマーを用いると好ましい硬化前粘性と硬化後物性を併せ持ったものが得られる。斯かる1世代または2世代のデンドリマーとしては、DSM社より製品化されている式(i)または(ii)で示されるポリアミノ系デンドリマーが入手しやすさの点から



(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 R^2 は炭素数2～22、好ましくは2～16のアルキル基をそれぞれ表す。)



(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 x は1～6、好ましくは2～4の整数、 n は1～25、好ましくは4～16の整数をそれぞれ表す。)



(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 y は2～22、好ましくは2～16の整数、 z は2～15、好ましくは3～5の整数、 k は1～20、好ましくは1～5の整数



(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 R^3 は炭素数2～22のアルキル基、 R^4 は下記式(3-a)～(3-h)で示されるイソシアネート残基、 R^5 は $-(\text{C}_p \text{H}_{2p} \text{O})_q-$ または $-\text{C}_p \text{H}_{2p}-$ で示される二価アルコー

好ましい。

【0037】また本発明において、使用される多官能化合物(a)の数平均分子量は、特に限定しないが、好ましい分子量範囲としては数平均分子量として30～50000、更に好ましくは50～50000の化合物であり、数平均分子量が5000、特に50000以上の場合、粘度が高くなったり固体であることから取扱い上好ましくない場合もある。

【0038】また本発明において、使用される多官能化合物(a)としては、上記デンドリマーをそのまま使用することも可能であるが、デンドリマーが有する活性水素含有末端官能基に適度の鎖長を有する枝部位と末端官能基を導入する事により、好ましい硬化前粘度と硬化物特性を有するビニル基含有デンドリマーを得ることができる。また、多官能化合物に含有する活性水素含有末端官能基がアミノ基、ヒドロキシシリル基等の場合にはこれを分岐部位とすることにより活性水素含有末端官能基の数を更に増加することができる。多官能化合物(a)の変性方法は、官能基の種類と目的とする活性水素含有末端官能基の種類によって選択することができ、特に限定はされないが、例えば活性水素含有末端官能基として一級または二級のアミノ基を有する上記ポリアミノ系デンドリマーに、活性水素含有(メタ)アクリレート系化合物(b)をマイケル付加させることにより、簡便に変性することができる。

【0039】本発明における活性水素含有(メタ)アクリル系化合物(b)は、分子中に1個以上の水酸基、カルボキシ基などを有する(メタ)アクリル系化合物であり、例えば下記式(4)で示されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート系化合物、

(4)

【0040】下記式(5)で示されるポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート系化合物、

【0041】下記式(6)で示されるポリラクトンモノ(メタ)アクリレート系化合物、

【0042】または、下記式(7)で示されるウレタンモノ(メタ)アクリレート系化合物である。

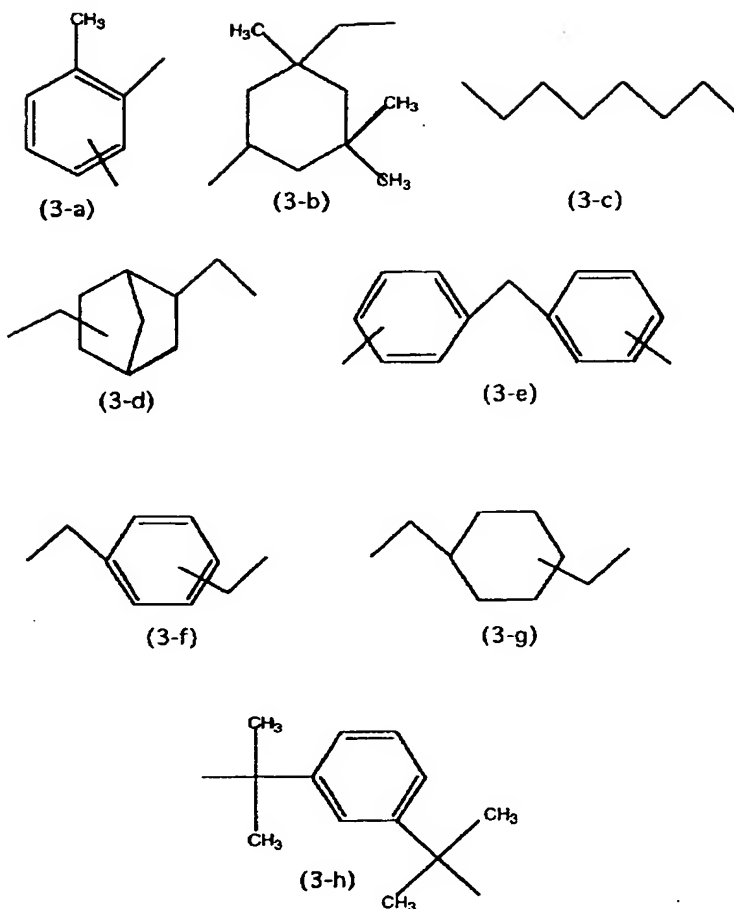
ル残基、式中、 p は1～4の整数、 q は1～100の整数、 h は1～10の整数をそれぞれ表す。)

【0043】

【化17】

27

28



【0044】本発明において、上記活性水素含有（メタ）アクリル系化合物（b）の鎖長としては、硬質な硬化物が必要とされる場合には鎖長の短いものを、また可撓性を向上させる目的では鎖長の長いものが好ましい。上記範囲内では鎖長の延長に伴い分子量が増加するにも係わらずバルク粘度が低下する傾向を示す。上記範囲より長い場合にはビニル基含有デンドリマーのバルク粘度が高くなったり、常温では固体であり、更に硬化性が乏しくなりこともあるため好ましくない。

【0045】更に具体例を挙げると、一般式（4）に示したヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート系化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどがある。

【0046】一般式（5）で示されるアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テト

ラプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどがある。

【0047】一般式（6）で示されるポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート系化合物としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンカプロラクトネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンジカプロラクトネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンポリ（重合度3～5）カプロラクトネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシ-6-ヘキサノラクトネートなどがある。

【0048】更に上記一般式（4）～（7）に示した以外にも、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートがあり、またグリセロールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンモノ

30

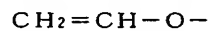
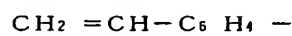
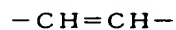
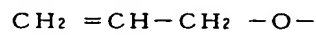
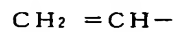
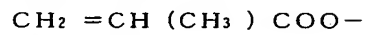
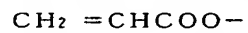
40

50

ノ（メタ）アクリレートなども使用することができる。

【0049】また、分子中にカルボキシル基を有する（メタ）アクリル系化合物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸β-（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸β-（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、テレフタル酸β-（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸β-（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸等を使用することができる。

【0050】本発明において上記、アクリル系化合物（b）の配合量としては、活性水素含有（メタ）アクリル系化合物（b）が少なくとも1個付加されていれば特に制限されないが、ポリアミノ系デンドリマー由来の全活性水素に対して、好ましくは10%以上、更に好ましくは50%以上である。これより少ない場合には多分岐構造が得られにくく、また（b）成分の特徴が十分反映



; アクリロイル基 (8-1)

; メタクリロイル基 (8-2)

; ビニル基 (8-3)

; アリル基 (8-4)

; ジエニル基 (8-5)

; フェニルビニル基 (8-6)

; ビニルエーテル基 (8-7)

上記のビニル基のうち、ラジエーション硬化時の反応性の点から、UV硬化ではアクリロイル基が好ましく、電子線硬化時にはメタクリロイル基でも比較的高い硬化性が示され、反応性、安全性の両面から好ましいと言える。また、（メタ）アクリロイル基とビニルエーテル基との組合せも反応促進の面から好ましい。

【0053】また、本発明においてビニル基を導入した枝部位の鎖長とは末端ビニル基が結合した分岐部位の結合原子の次から数えて最初の $\text{Z}-\text{CH}=\text{CH}-$ （Zは水素原子または有機残基）構造までのリニヤーに結合した原子数とする。途中に芳香環、シクロ環、ヘテロ環などの環構造を含有する場合は、環構造との結合数を原子数に代えて数えることにする。本発明においてビニル基を導入した枝部位の好ましい鎖長は2~100、更に好ましくは9~70である。

【0054】本発明においてビニル基含有デンドリマーは上記の多官能化合物（a）にビニル基を導入することにより得られ、基本的には、多官能化合物（a）が含有する活性水素含有末端官能基と、活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物（c）との反応によって得られる。

【0055】本発明において、活性水素と反応可能な官能基は、多官能化合物（a）が含有する活性水素含有末端官能基の種類によって選択されるが、例えば多官能化合物（a）が有する活性水素含有末端官能基が一級また

されにくいため好ましくない場合がある。

【0051】上記、多能化合物の合成方法は従来法に準じて行なうことができるが、メタノール、エタノールなどのアルコールを反応溶媒として用いると副反応が起きにくい。溶媒を用いる際にはポリアミノ系デンドリマーの配合重量に対し、1~100倍使用することが好ましい。また、特に加熱は必要としないが、ポリアミノ系デンドリマーまたは（メタ）アクリル系化合物の分子量が大きい時などには30℃~70℃の範囲で加熱することが好ましい。反応時間は使用するアミノ化合物の種類と反応温度により様々であるが、30分~72時間、一般的には常温で1昼夜程度、50~100℃に加熱すると1~10時間以内には終了する。

【0052】本発明においてビニル基は多官能化合物

（a）に反応性を持たせるために導入され、重合性の二重結合を有するものであれば特に限定しないが、以下に好ましい構造を示す。

は二級アミノ基の場合には、アクリロイル基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基が好ましく、また、活性水素含有末端官能基が水酸基の場合にはイソシアネート基、エポキシ基、またはカルボキシル基が好ましい。

【0056】多官能化合物（a）の末端がアミノ基の場合に使用できるビニル基含有化合物（c）としては、2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルメタクリレート等、アクリロイル基とその他のビニル基を有する化合物を例示できるが、この場合は末端にアクリロイル基を導入できないため特に紫外線硬化性化合物としては十分な硬化性は得られにくい場合もある。

【0057】上記末端が水酸基またはアミノ基の場合に使用できるビニル基含有化合物（c）としては、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン、（3,4-エポキシシクロヘキシル-5-ヒドロキシヘキサノイックカルボキシレート）（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有ビニル化合物が挙げられる。また、イソシアネート基含有ビニル化合物（c-1）は、多官能化合物（a）が有する活性水素含有化合物が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の場合に使用でき、特に水酸基とイソシアネート基との組み合わせは穏和な条件下で進行するため末端のビニル基の安定性を考慮すると好ましいと言える。

【0058】上記のイソシアネート基含有ビニル化合物

(c-1)に関する好ましい使用方法としては、例えばポリアミノ系 dendrimer に、活性水素含有(メタ)アクリレート系化合物(a-1)をマイケル付加させることにより得た多官能化合物(a)にイソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)を付加反応させることにより、ビニル基を導入する事ができる。

【0059】斯かるイソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)としては、例えばメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート(MAI)、イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート(TMI)等がある。また、本発明において、ジイソシアネート化合物とイソシアネート基と反応可能な官能基を含有するビニル化合物とを等モルで反応せしめた化合物もイソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)として使用することができる。

【0060】斯かるジイソシアネート化合物としては、ジイソシアネートイソホロン、ジイソシアネート4,4'-ジフェニルメタン、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアネートトルイレン、ジイソシアネートヘキサメチレン、ジイソシアネート4-メチル-m-フェニレン、ナフチレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等を挙げることができる。

【0061】また、本発明において使用されるイソシアネート基と反応可能な官能基を含有するビニル化合物としてはアミノ基、水酸基、カルボキシル基等を有するビニル化合物が挙げられるが、水酸基、カルボキシル基を有するものがイソシアネート基との反応性の面から好ましい。斯かる、水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物としては上記の化合物のうち、水酸基を1つだけ含有するものは使用できるが、比較的分子量が低いものの方がジイソシアネートとの反応性の面から好ましく、例えば4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンカプロラクトネート等を挙げることができる。

【0062】本発明におけるビニル基の導入率は、多官能化合物(a)中に存在する全活性水素に対し、少なくとも1個、且つ95%以下であり、好ましくは10~90%、更に好ましくは20~80%である。これより少ないと充分な硬化性が得られないため好ましくなく、これより多いと得られるビニル基含有 dendrimer の高粘

度化、他成分との相溶性の低下、密着性等の皮膜物性の低下が見られることがあり好ましくない。例えば、イソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)の配合量は、多官能化合物中に存在するポリアミノ系 dendrimer 由来の未反応活性水素、または活性水素基含有(メタ)アクリル系化合物(b)末端由来の全活性水素基に対し少なくとも1個、且つ95%以下であり、好ましくは10~95%更に好ましくは20~80%である。

【0063】上記のイソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)を添加する際、必要に応じて通常のウレタン合成時に使用される触媒、例えば、オクチル酸スズ、2-エチルヘキサン酸スズ等のスズ系の触媒等を添加してもよい。好ましい触媒の添加量はイソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)に対して1~0.01重量%である。

【0064】また、本発明により得られるビニル基含有 dendrimer は、数平均分子量200~100000、好ましくは300~50000更に好ましくは400~40000であり、また100000cps以下、好ましくは50000~500cps、更に好ましくは20000~1000cpsの粘性(30℃)を示す液状である。これより分子量が低いと硬化収縮が激しくなるため好ましくない。また分子量が高い場合は造膜可能な粘度範囲である場合には特に問題ではないが、上記の範囲以上に分子量が高くなると粘度が高くなるため塗工性の点で好ましくない。また、粘度としては上記の範囲を越えると他成分との溶解性や造膜性の点で好ましくない。

【0065】本発明において得られるビニル基含有 dendrimer は、そのままでも硬化性の無溶剤液状樹脂として塗料、インキ、等の皮膜形成材料、成形材料、接着剤などとして使用できるが、単官能または多官能の(メタ)アクリルモノマー、ポリイソシアネート、メラミンなどの架橋剤を添加を混合することにより、粘性を調節したり、造膜性、被膜性能を調節することができる。また、同様の理由からアミノ樹脂、フェノール樹脂等の硬化剤樹脂を配合しても差し支えない。また、被膜性能を向上させるため、公知のポリアミド樹脂、セルロース誘導体、ビニル系樹脂、ポリオレフィン、天然ゴム誘導体、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリスチレンなどの汎用ポリマー、ウレタンアクリル樹脂、エポシアクリル樹脂、アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、アミノ油変性アルキド樹脂などのビニル基を有する反応性樹脂、アミノ油、桐油、大豆油などの乾性油等を配合してもよい。ただし、これらの配合量は何れも好ましくは40重量%さらに好ましくは20重量%以下である。さらに、必要に応じて溶剤、相溶化剤、界面活性剤または、滑剤等を添加してもよい。これらの配合量は、好ましくは20重量%、更に好ましくは10重量%以下である。

【0066】本発明により得られるビニル基含有 dendrimer

リマーに染料やカーボンブラック、チタンホワイト、フタロシアニン、アゾ色素、キナクリドン等の顔料からなる着色剤やSi系微粒子、雲母、炭酸カルシウムなど無機充填剤等を適量添加することにより各種印刷インキや着色塗料等として使用することができる。また、放射線照射により硬化せしめる場合には、公知の光重合増感剤や開始剤を添加することができる。さらに流動性などを改良するために、水または有機溶剤などを配合してもよい。

【0067】本発明のビニル基含有 dendritic リマーは、各種金属、プラスチック、紙などの板、フィルム、シート上に、ロールコート、バーコート、ナイフコートなどで塗工あるいは充填でき、 $-5 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で硬化せしめることができる。本発明のビニル基含有 dendritic リマーを用いた被膜形成材料用組成物は、各種鋼板、アルミニウム板等の金属板、プラスチックフィルム、紙、プラスチックフィルムラミネート紙等の基材にロールコーター、ナイフコーターなどの塗工方法、またはオフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、シルクスクリーン印刷などの印刷方式など従来からある方法で、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の膜厚で造膜でき、加熱または電子線、紫外線、可視光線、赤外線等の放射線を照射することにより硬化せしめることができる。

【0068】電子線照射により硬化せしめる場合には、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ kV}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 300 \text{ kV}$ の範囲のエネルギーを持つ電子線照射装置が用いられる。低加速電圧の電子線硬化システムの方が表面層にエネルギーが集中するため薄膜の硬化には効果的である。照射線量(DOSE)は、好ましくは $1 \sim 1000 \text{ kGy}$ 、更に好ましくは $5 \sim 200 \text{ kGy}$ の範囲である。これより少ないと充分な硬化物が得られにくく、またこれより大きいと塗膜や基材に対するダメージが大きいため好ましくない。

【0069】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

◎構造解析、数平均分子量、および粘度の測定方法

1) 構造解析

ここで合成したビニル基含有 dendritic リマーの構造は ^1H -NMRにより確認した。

2) 数平均分子量：ゲル透過クロマトグラフィー(東ソー SC-8020)

^1H -NMRで解析した数種類の構造既知のビニル基含有 dendritic リマーからゲルパーメーションクロマトグラフ(GPC)の検量線を独自に作成し、これを基にGPCで測定した結果を採用した。また、分子量分布(M_w/M_n)は、同測定機器において得られる値を採用した。

3) 粘度：レオメータ(レオメトリクス社製：RDS-11、RFS-11)

サンプルの粘度にあわせてレオメトリクス社製レオメ

タRDS-11(高粘度タイプ)または、RFS-11(低粘度タイプ)で測定した定常粘度(ズリ速度 $=1 \sim 10/\text{sec}$ の値)をそれぞれ採用した。

【0070】◎電子線照射装置と照射条件

1) エリアビーム型電子線照射装置 Curetron EBC-200-20-30(日新ハバ「ルテジ」)

電子線加速度： 200 kV

DOSEは $0.5 \sim 8 \text{ Mrad}$ の範囲で電流量により調節した。

2) MIN-EB(AIT社製)

電子線加速度： 60 kV

DOSEは $0.5 \sim 8 \text{ Mrad}$ の範囲でベルトコンベア速度で調節した。

【0071】◎実施例、比較例で使用した以下の化合物の略号を記す。

1) 多官能化合物(a)

DAB4：式(i)に記載

4-Cascade：1, 4-Diaminobutane [4]：propylamine

DAB8：式(ii)に記載

8-Cascade：1, 4-Diaminobutane [4]：(1-azabutylidene)⁴：propylamine

MNP12：式(xiii)に記載

12-Cascade：methane [4]：(nonylidene)：propanol；構造式(xiii)

2) 活性水素含有(メタ)アクリレート系化合物(b)

4HBA：4-ヒドロキシブチルアクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

PPG6A：ポリプロピレングリコール(PPG鎖の重合度=6)アクリレート

PEG7A：ポリエチレングリコール(PEG鎖の重合度=7)アクリレート

PCL1A：2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンカプロラクトネート(ダイセル化学(株)製ブラクセルFA-1DT)

PCL2A：2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンカプロラクトネート(ダイセル化学(株)製ブラクセルFA-2D)

SA：2-アクリロイルオキシエチルエチルハイドロジェンサクシネート

3) 活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物(c)

MOI：メタクリロイルオキシエチルイソシアネート

TMI：3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート

GMA：グリシジルメタクリレート

G201P：2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート(共栄社化学(株)製ライトエス

テルG-201P)

および下記合成品1~4に示す合成品

【0072】(合成例1)トリレンジイソシアネート(TDI)と4HBAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及び4HBA:144g、酢酸エチル144gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにTDI:174g、酢酸エチル:174g、2-エチルヘキサン酸錫:0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0073】(合成例2)イソホレンジイソシアネート(IPDI)と4HBAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及び4HBA:144g、酢酸エチル144gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにIPDI:222g、酢酸エチル:220g、2-エチルヘキサン酸錫:0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0074】(合成例3)IPDIとHEAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及びHEA:116g、酢酸エチル120gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにIPDI:222g、酢酸エチル:220g、2-エチルヘキサン酸錫:0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0075】(合成例4)ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)とHEAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及びHEA:116g、酢酸エチル120gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにHMDI:168g、酢酸エチル:170g、2-エチルヘキサン酸錫:0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0076】(実施例1)DAB4-H8M4(1/10モルスケール)の合成

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコに

DAB4:31.6g、HEA:92.8g、酢酸エチル:125gを配合し、75℃に設定した湯浴にて3時間還流させた後、一部サンプリングし、¹H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、湯浴温度を60℃に下げ、MOI:62.1gと酢酸エチル:63gの混合溶液を添加し、更に10~30分後、2-エチルヘキサン酸錫:0.3gを添加した。3~4時間加熱攪拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収(2270cm⁻¹)が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。

【0077】(実施例2)DAB4-B8M4(1/10モルスケール)の合成

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4:31.6g、4HBA:115g、酢酸エチル:63g、メタノール:30gを配合し、75℃に設定した湯浴にて3時間還流させた後、一部サンプリングし、¹H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・攪拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た(収率98%)。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI:60.9g、酢酸エチル:210gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫:0.3gを添加した。3時間加熱攪拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収(2270cm⁻¹)が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。

【0078】(実施例3)DAB4-P4B4M4(1/10モルスケール)の合成

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4:31.6g、4HBA:57.5g、PPG6A:191g、酢酸エチル:120g、メタノール:30gを配合し、75℃に設定した湯浴にて4時間還流させた後、一部サンプリングし、¹H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・攪拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た(収率98%)。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI:6

0.9 g、酢酸エチル：345 gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.3 gを添加した。3時間加熱撹拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収(2270 cm⁻¹)が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。

【0079】(実施例4) DAB4-P8M4 (1/10モルスケール)の合成

撹拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4：31.6 g、PPG6A：382 g、酢酸エチル：178 g、メタノール：30 gを配合し、75℃に設定した湯浴にて4時間還流させた後、一部サンプリングし、1H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流通管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・撹拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40 mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た(収率98%)。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI：60.9 g、酢酸エチル：480 gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.3 gを添加した。3時間加熱撹拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収(2270 cm⁻¹)が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。

【0080】(実施例5) DAB8-B16M8 (1/20モルスケール)の合成

撹拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB8：36.7 g、4HBA：115 g、酢酸エチル：65 g、メタノール：30 gを配合し、75℃に設定した湯浴にて3時間還流させた後、一部サンプリングし、1H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流通管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・撹拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40 mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た(収率97%)。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI：60.2 g、酢酸エチル：215 gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.3 gを添加した。4時間加熱撹拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収(2270 cm⁻¹)が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより

目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。

【0081】(実施例6) DAB4-B4G4 (1/10モルスケール)の合成

撹拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4：31.6 g、G201P：85.7 g、4HBA：57.7 g、酢酸エチル：87 g、メタノール：30 gを配合し、75℃に設定した湯浴にて5時間還流させた後、一部サンプリングし、1H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。

【0082】(実施例7) MNP12-M6 (1/20モルスケール)の合成

撹拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにMNP12：60.8 g、MOI：46.5 g、酢酸エチル：108 gを添加し、湯浴温度70℃で撹拌した。更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.22 gを添加した。3時間加熱撹拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収(2270 cm⁻¹)が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。

【0083】(実施例8~19) 撹拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた四つ口丸底フラスコに表1中に示した多官能化合物(a)、当量の酢酸エチルを配合し、ここに、活性水素含有(メタ)アクリル系化合物(b)を酢酸エチルにて75重量%になるように希釈した溶液を撹拌しながら添加した。活性水素含有化合物としてHEAを用いた場合以外は、更に多官能化合物(a)と同モル数のメタノールを配合する。以上の反応溶液を75℃に設定した湯浴にて4時間還流させた後、一部サンプリングし、1H-NMRを測定し、アクリロイル基由来のプロトンピークにより反応終点を確認をした後、反応器とコンデンサーの間に分流通管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・撹拌を続けながら溶媒を留去した。さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40 mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た。そこで、湯浴温度70℃のまま、新たに酢酸エチル活性をNV50%になるように添加し、イソシアネート基含有ビニル単量体(c)を(メタ)アクリル系化合物(b)の合計モル数だけ添加し、更に反応系全体の濃度が50%になるように酢酸エチルにて希釈した。更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫をイソシアネート基含有ビニル単量体(c)の0.5重量%添加した。そのまま3時間以上加熱撹拌を続け、IRチャートのNCO基

特性吸収 (2270 cm⁻¹) が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有 dendrimer を得た。得られたビニル基含有 dendrimer の合成時の原料組成と得られたビニル基含有 dendrimer の特性を併せて表 1 に示す。また、比較例として同様の方法により測定した活性水素含有末端官能基を

持たない dendrimer (比較例 1)、極性基市販の直鎖状ウレタンアクリレート UV-1700B (比較例 2) およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DHPA) (比較例 3) の評価結果も併せて示す。

【0084】

【表 1】

| | 原料組成 a/b/c (モル比) | 官能基数 | 純度 % | 平均分子量 (Mn) | 粘度 (30℃, CPS) |
|--------|-----------------------------------|------|---------|---------------|------------------|
| 実施例 1 | DAB4/HEA/MOI=1/8/4 | 4 | 93 | 1773 | 2510 |
| 実施例 2 | DAB4/4HBA/MOI=1/8/4 | 4 | 90 | 1879 | 1550 |
| 実施例 3 | DAB4/(4HBA/PPG6A)/MOI=1/(4/4)/4 | 4 | 86 | 2952 | 830 |
| 実施例 4 | DAB4/PPG6A/MOI=1/8/4 | 4 | 75 | 3582 | 420 |
| 実施例 5 | DAB8/4HBA/MOI=1/16/8 | 8 | 81 | 3497 | 2750 |
| 実施例 6 | DAB4/4HBA/G201P=1/4/4 | 4 | 83 | 1451 | 2360 |
| 実施例 7 | MNP12/-/MOI=1/0/6 | 6 | 95 | 2039 | 1210 |
| 実施例 8 | DAB4/4HBA/MOI=1/8/2 | 2 | 92 | 1636 | 910 |
| 実施例 9 | DAB4/4HBA/MOI=1/8/6 | 6 | 88 | 2110 | 3660 |
| 実施例 10 | DAB4/PEG7A/MOI=1/8/4 | 4 | 72 | 3093 | 1120 |
| 実施例 11 | DAB4/PCL2A/MOI=1/8/4 | 4 | 86 | 3172 | 2820 |
| 実施例 12 | DAB4/4HBA/(合成例 1)=1/8/3 | 3 | 89 | 2193 | 4430 |
| 実施例 13 | DAB4/4HBA/(合成例 2)=1/8/4 | 4 | 85 | 2492 | 2630 |
| 実施例 14 | DAB4/4HBA/(合成例 3)=1/8/4 | 4 | 89 | 2510 | 3120 |
| 実施例 15 | DAB4/4HBA/(合成例 4)=1/8/4 | 4 | 82 | 2135 | 2450 |
| 実施例 16 | DAB4/(HEA/4HBA/PCL1A)=1/(2/3/3)/6 | 6 | 84 | 2063 | 2120 |
| 実施例 17 | DAB8/4HBA/MOI=1/16/3 | 3 | 83 | 2940 | 1860 |
| 実施例 18 | DAB8/4HBA/MOI=1/16/12 | 12 | 76 | 3752 | 4520 |
| 実施例 19 | DAB8/PPG6A/MOI=1/16/8 | 8 | 70 | 6785 | 1050 |
| 比較例 1 | DAB4/HEA/MOI=1/8/8 | 8 | 92 | 2309 | 4460 |
| 比較例 2 | 直鎖状ウレタンアクリレート UV-1700B | 2 | - | 2000 | 22500 |
| 比較例 3 | DHPA | 6 | - | 550 | 5000 |

【0085】 (実施例 20~38) 実施例 1~19 で得られたビニル基含有 dendrimer を #6 のバーコーターで 4 種類のフィルム (評価用の基材のサイズ→厚さ; 20 μm、幅; 5 cm、長さ; 20 cm) 上に塗布し種々の DOSE (5、20、40 kGy) で電子線を照射した。表 2 に、使用した多分枝化合物の種類と電子線照射により得られた塗膜の硬化特性 (指触試験→×: タック有、△: タック無だが爪で傷付き有、○: タック無爪による傷つき無)、基材接着性 (セロテープ剥離試験による塗膜未剥離率) および、耐溶剤性 (MEK ラビング試験 50 回前後の重量変化より求めた残存率)、カール性

(基材フィルム変型性の官能試験により評価→○: カール無、△: 端が反る程度、×: フィルムが巻いてしまう)、耐摩耗性の評価結果を示す。また、比較例として同様の方法により測定した活性水素含有末端官能基を持たない dendrimer (比較例 4)、極性基市販の直鎖状ウレタンアクリレート UV-1700B (比較例 5) およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DHPA) (比較例 6) の評価結果も併せて示す。

【0086】

【表 2】

| | 原料組成 a/b/c (モル比) | 硬化性 Dose(kGy) | | 基材密着性 Dose:20kGy | | | | 耐溶剤性 (%) | カーラ性 基材: PET, Dose:20kGy | 耐摩耗性 |
|---------|-----------------------------------|------------------|----|---------------------|-----|----|-----|-------------|-----------------------------|------|
| | | 5 | 20 | PE | OPP | NY | PET | | | |
| 実施例 2 0 | DAB4/HEA/MOI=1/8/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 98 | ○ | ○ |
| 実施例 2 1 | DAB4/4HBA/MOI=1/8/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 96 | ○ | ○ |
| 実施例 2 2 | DAB4/(4HBA/PPG6A)/MOI=1/(4/4)/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 92 | ○ | ○ |
| 実施例 2 3 | DAB4/PPG6A/MOI=1/8/4 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 90 | ○ | △ |
| 実施例 2 4 | DAB8/4HBA/MOI=1/16/8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 95 | ○ | ○ |
| 実施例 2 5 | DAB4/4HBA/G201P=1/4/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 90 | ○ | ○ |
| 実施例 2 6 | MNP12/-/MOI=1/0/6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 96 | ○ | ○ |
| 実施例 2 7 | DAB4/4HBA/MOI=1/8/2 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 85 | ○ | △ |
| 実施例 2 8 | DAB4/4HBA/MOI=1/8/6 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | 100 | ○ | ○ |
| 実施例 2 9 | DAB4/PEG7A/MOI=1/8/4 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 88 | ○ | △ |
| 実施例 3 0 | DAB4/PCL2A/MOI=1/8/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 94 | ○ | ○ |
| 実施例 3 1 | DAB4/4HBA/(合成例 1)=1/8/3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 91 | ○ | ○ |
| 実施例 3 2 | DAB4/4HBA/(合成例 2)=1/8/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 95 | ○ | ○ |
| 実施例 3 3 | DAB4/4HBA/(合成例 3)=1/8/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 96 | ○ | ○ |
| 実施例 3 4 | DAB4/4HBA/(合成例 4)=1/8/4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 94 | ○ | ○ |
| 実施例 3 5 | DAB4/(HEA/4HBA/PCL1A)=1/(2/3/3)/6 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | 100 | ○ | ○ |
| 実施例 3 6 | DAB8/4HBA/MOI=1/16/3 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 88 | ○ | △ |
| 実施例 3 7 | DAB8/4HBA/MOI=1/16/12 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | 97 | ○ | ○ |
| 実施例 3 8 | DAB8/PPG6A/MOI=1/16/8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 92 | ○ | △ |
| 比較例 4 | DAB4/HEA/MOI=1/8/8 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | 100 | △ | △ |
| 比較例 5 | 直鎖状ウレタンアクリレートUV-1700B | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 97 | △ | △ |
| 比較例 6 | DPHA | ○ | ○ | × | × | × | × | 100 | × | × |

【0087】

【発明の効果】無溶剤型の硬化性樹脂として、高分子量でありながら低粘度である本発明の多官能性のビニル基含有 dendrimer を使用することにより、通常の無溶剤型の硬化性組成物に使用されている安全性や物性に問題のある低分子量化合物の配合率を低減もしくは不含有とせしめることにより作業環境の改善に寄与する。また、本発明のビニル基含有 dendrimer は、従来より用いられているロールコーター、ナイフコーターなどの塗工方

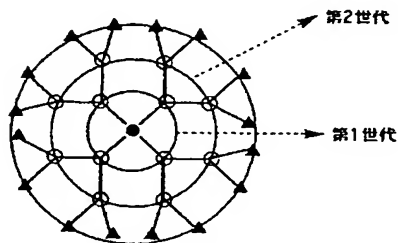
法、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、スクリーン印刷などの印刷方式で造膜でき、加熱、紫外線、赤外線、電子線、γ線照射等の従来からあるトリガーにより硬化することができ、特に電子線、γ線照射等の場合には触媒や開始剤を使用せずに硬化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 dendrimer のモデル図

【図2】 dendrimer のモデル図

【図2】

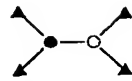


<第3世代 dendrimer>

- コア部位
- 分岐部位
- 枝部位
- ▲ 末端部位

コア部位からの枝数：4個
分岐部位数：12個
枝部位数：28個
末端部位数：16個

【図1】



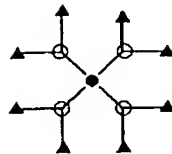
<最小構造>

コア部位からの枝数：3個

分岐部位数：1個

枝部位数：5個

末端部位数：4個



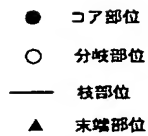
<標準構造>

コア部位からの枝数：4個

分岐部位数：4個

枝部位数：12個

末端部位数：8個



フロントページの続き

(72)発明者 砂原 建朗

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 栗橋 透

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)
